

008198608 WPI Acc No: 90-085609/12

XRAM Acc No: C90-037496

Peelable polyester-urethane! paint for cleaning and protecting surface  
- optionally contg. separating agent and neutron absorber

Patent Assignee: (HOU) NORSOLOR

Author (Inventor): TRIPETTE C

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
FR 2634774	A	900202	9012 (Basic)

Priority Data (CC No Date): FR 8810296 (880729)

Abstract (Basic): FR 2634774

Novel peelable paint compsn. consists of at least one poly-ester-methane (I) in aq. dispersion; pref. containing a separating agent (II); optionally a thickening agent (III). It may also contain other additives such as pigments, fillers, antifoam agent, plasticisers, dispersants etc. Specifically claimed are such compsns. containing in addn. a neutron-absorbing agent, intended for deactivation of surfaces contaminated by radio-nucleides.

I is obtained by poly-addn. of at least one di-isocyanate onto a polyester made by polycondensation of at least one diacid onto at least one diol. II may be a polysiloxane; a natural or synthetic paraffin wax; a polyol; or a polyol ester. III is chosen from cellulosic derivs., alkaline polyacrylates; polysaccharides; and polyurethane thickeners. The composition contains pref. 30-80 wt.% dry matter.

USE/ADVANTAGE - Use of the claimed compsns. to protect and clean surfaces is specifically claimed. They are more durable and can be peeled more readily from a wide variety of surfaces than prior-art materials. @(11pp Dwg.No.0/0)@

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

⑪ N° de publication : 2 634 774  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
⑫ N° d'enregistrement national : 88 10296  
⑮ Int Cl<sup>8</sup> : C 09 D 5/20.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29 juillet 1988.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 2 février 1990.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux enpa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société anonyme dite : NORSOLOR. —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : Claude Tripette.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

⑤④ Compositions de peinture pelable et leur application à la protection et au nettoyage de surfaces.

⑤⑦ Cette composition de peinture pelable, formulée en phase aqueuse, comprend une dispersion aqueuse d'au moins un polyester-uréthane, ladite dispersion présentant un taux de matières sèches allant de 30 à 80 % en poids environ. La pelabilité du film de peinture obtenu à partir de cette composition peut avantageusement être améliorée par l'association au polymère précité d'au moins un agent de séparation, choisi notamment parmi les polysiloxanes simples, modifiés ou combinés; les cires de paraffine; et les polyols et esters de polyols. L'invention porte également sur la protection et le nettoyage de surfaces de toutes formes et de toutes natures.

FR 2 634 774 - A1

COMPOSITIONS DE PEINTURE PELABLE ET LEUR APPLICATION A LA  
PROTECTION ET AU NETTOYAGE DE SURFACES.

La présente invention porte sur une composition de  
peinture pelable, ainsi que son application à la protection  
temporaire et/ou au nettoyage de surfaces de toutes formes  
et de toutes natures.

Les compositions de peintures pelables sont en  
effet des peintures que l'on applique sur des surfaces que  
l'on veut protéger temporairement, notamment pendant le  
transport ou l'exposition des articles, et/ou que l'on veut  
nettoyer. La peinture, une fois appliquée, sèche pour  
donner un film protecteur (revêtement) que l'on peut retirer  
quand on le désire en le décollant par un bord et en le  
détachant d'un seul tenant par une traction. Les  
poussières, la saleté et les contaminants en tous genres,  
qui se trouvaient sur la surface ainsi protégée, se trouvent  
alors piégés en sous-face du film détaché.

Comme applications de ces peintures pelables, on  
peut donc mentionner la protection temporaire de surfaces de  
divers types, notamment de surfaces métalliques (acier  
inoxydable, aluminium, etc.) ou en matières plastiques, ces  
surfaces pouvant être revêtues, par exemple, par des  
peintures ou vernis. Ces applications concernent de  
nombreux domaines industriels, comme par exemple, l'indus-  
trie automobile, pour la protection d'éléments de carros-  
series, l'industrie du meuble, pour la protection d'éléments  
de mobilier. On peut également mentionner le nettoyage de  
toutes ces surfaces, qu'elles soient ou non planes ; ainsi,  
les peintures pelables peuvent convenir au nettoyage  
d'éléments sculptés ou moulés.

Par ailleurs, avec le développement de l'industrie  
nucléaire, les revêtements pelables permettent de protéger  
temporairement, de manière préventive, des locaux et  
éléments risquant d'être contaminés. De manière curative,  
on envisage également, avec la composition de peinture  
pelable de la présente invention, de réaliser une décontami-

nation des surfaces polluées par des radionucléides, qui sont, de la même façon, fixés puis transférés de la surface des parois polluées sur l'envers du film pelable lorsque celui-ci est détaché.

5 D'autres applications, basées sur ce principe de nettoyage par fixation et transfert de contaminants microscopiques ou macroscopiques, peuvent également être envisagées dans d'autres domaines, tels que ceux de la microbiologie, de l'électronique de précision, de  
10 l'industrie agro-alimentaire, etc.

Jusqu'à présent, pour former des peintures et vernis pelables, on utilisait des constituants polymères, tels que le poly(chlorure de vinyle), le butyral poly-  
15 vinylique, des dérivés cellulosiques, des polyéthylènes de faible masse moléculaire ou en mélange avec une quantité appropriée de paraffines chlorées, ces constituants étant solubilisés dans de bons solvants, comme les cétones, les hydrocarbures chlorés et les hydrocarbures aromatiques, en présence d'une quantité extrêmement importante de  
20 plastifiant.

Cependant, lorsqu'il faut concilier le caractère pelable du revêtement filmogène avec d'autres contraintes liées notamment à l'hygiène, la sécurité ou la protection de l'environnement, on peut employer des variantes en phase  
25 aqueuse, comme des mélanges d'émulsion de cire de paraffine et d'émulsion vinylique (homopolymère d'acétate de vinyle ou copolymère acétate de vinyle-ester maléique), en plastifiant ces mélanges par des esters lourds, comme le phtalate de dibutyle, ou par des polyols, comme la glycérine.

30 Cependant, il est connu que la plastification des polymères en émulsion n'est pas toujours souhaitable, d'une part, parce qu'après séchage du film, elle entraîne un collant superficiel important, et, d'autre part, à plus long terme, du fait que le plastifiant s'élimine progressivement,  
35 le film retrouve alors ses propriétés de rigidité et d'adhérence.

Ces inconvénients se trouvent surmontés lorsque l'on met en oeuvre des émulsions d'élastomère de polyuréthanne. En effet, certaines émulsions de polyuréthanne ont la capacité de conserver longtemps leurs propriétés de souplesse, sans présenter de collant superficiel. Par ailleurs, leurs propriétés mécaniques de résistance à la traction sont parfois très élevées.

Selon la présente invention, on utilise ce type d'émulsion en phase aqueuse, mais contrairement aux compositions de peinture généralement proposées jusqu'ici, on choisit, comme constituant polymère de la peinture pelable, non pas une émulsion de polyéther-uréthanne, mais une émulsion de polyester-uréthanne, qui conduit, d'une façon surprenante, à des propriétés de pelage tout à fait remarquables sur des fonds réputés très absorbants comme le bois, le ciment, le plâtre ou l'amiante-ciment ou autres compositions renfermant du ciment. Ainsi, étant donné la diversité des supports susceptibles d'être recouverts par un revêtement pelable, on mesure l'intérêt de pouvoir disposer d'une formulation qui soit à la fois en phase aqueuse et pelable, sans traitement préalable, sur des fonds même très absorbants.

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition de peinture pelable, formulée en phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle comprend une dispersion aqueuse d'au moins un polyester-uréthanne, ladite dispersion présentant un taux de matières sèches allant de 30 à 80% en poids environ.

La pelabilité du film de peinture obtenu à partir de cette composition peut avantageusement être améliorée par l'association au polymère précité d'au moins un agent de séparation. Le rapport en poids de la dispersion aqueuse de polyester-uréthanne à l'agent de séparation en l'état est généralement compris entre 99,9:0,1 et 20:80, et notamment, entre 95:5 et 50:50.

Les dispersions aqueuses de polyester-uréthane sont choisies notamment parmi les dispersions polymères résultant de la polyaddition d'au moins un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique et/ou aromatique sur un polyester résultant de la polycondensation d'au moins un diacide sur au moins un diol.

Parmi les diisocyanates aliphatiques, on mentionne, à titre d'exemple, l'hexaméthylène diisocyanate, le diisocyanato-2,6 hexanoate de méthyle, le triméthyl-2,2,4 ou -2,4,4 hexaméthylène diisocyanate ; parmi les isocyanates cycloaliphatiques, on peut mentionner l'isophorone diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane ; et comme polyisocyanates aromatiques, on peut citer, entre autres, le toluène diisocyanate, le xylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate. Ces polyisocyanates sont mis en oeuvre, soit seuls, soit en mélanges, soit encore sous forme d'adducts.

Pour l'obtention des polyesters, on utilise, par exemple, des diols dérivés de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, c'est-à-dire l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le propylèneglycol-1,2, le dipropylèneglycol ; on peut le cas échéant utiliser aussi le butylèneglycol-1,3, le butanediol-1,4, l'hexanediol-1,6, le néopentylglycol (diméthyl-2,2 propanediol-1,3) et des alcools contenant des atomes d'azote, tels que la diéthanolamine ; comme di-acides, on utilise par exemple l'acide adipique, l'acide ou l'anhydride phtalique, ainsi que l'acide sébacique.

Les polyesters-uréthanes des dispersions selon l'invention peuvent en outre comporter des groupements hydrophiles, favorisant la stabilité de la dispersion.

De préférence, on utilise un polyester-uréthane qui est obtenu par polyaddition d'un diisocyanate aliphatique comme l'hexaméthylène diisocyanate, sur un polyester obtenu par polycondensation d'acide adipique et

d'éthylène-glycol comme composants principaux.

L'agent de séparation, agissant comme adjuvant d'anti-adhérence et introduit, comme indiqué ci-dessus, pour faciliter la pelabilité du film déposé à partir de la composition selon l'invention, est choisi parmi des composés généralement préconisés pour améliorer l'état des surfaces des films de peinture par abaissement de la tension superficielle, ce qui permet, aux faibles concentrations, de réduire le phénomène de bullage, de «peaux d'oranges» et de "trous d'épingles". Cependant, en augmentant la concentration de cet additif par rapport à celle généralement utilisée pour améliorer l'état de surface du film, on observe que l'adhérence du film sur son support est réduite. C'est cet effet secondaire qui est mis à profit dans la présente invention.

Les agents de séparation sont choisis notamment parmi les polysiloxanes simples, modifiés ou combinés ; les cires de paraffines ; et les polyols et esters de polyols.

Les polysiloxanes simples, modifiés ou combinés, présentent la particularité d'être extrêmement efficaces comme agents de séparation lorsqu'ils sont surdosés, c'est-à-dire à des concentrations au moins égales à 1% en poids par rapport à la composition. A titre d'exemple de tels polysiloxanes, on peut mentionner les diméthylpolysiloxanes de bas poids moléculaire, c'est-à-dire de viscosité comprise entre 50 et 50 000 centipoises environ.

Les cires de paraffines, naturelles ou synthétiques, que l'on peut utiliser comme agents de séparation sont, par exemple, des émulsions à base de polyéthylène oxydé et/ou de paraffines dures. De telles émulsions de cires agissent principalement à la surface des films, pour en améliorer la résistance à l'eau et à la rayure, mais leur sur-dosage permet de réduire l'adhérence du film.

Quant aux polyols et esters de polyols, qui peuvent également être utilisés comme agents de séparation,

on peut citer, à titre d'exemples, le glycérol, le stéarate de glycérol et le monooléate de glycérol.

Par ailleurs, la composition selon l'invention peut renfermer au moins un agent épaississant, choisi  
5 notamment parmi les dérivés cellulosiques, les polyacrylates alcalins, les polysaccharides ou les épaississants polyuréthannes. La quantité d'épaississant sera suffisante pour une mise à viscosité convenable, c'est-à-dire environ 0,5 à 5 poises à  $10\ 000\ s^{-1}$ .

10 La composition selon l'invention peut renfermer d'autres additifs usuels, comme les pigments, les charges, les agents antimousse, les agents de coalescence, les dispersants, les bactéricides, les agents mouillants, et les agents antigel.

15 Les compositions selon l'invention peuvent renfermer de 30% à 70% environ en poids de matières non-volatiles (taux de matières sèches).

Enfin, suivant un mode de réalisation particulièrement intéressant de l'invention, la composition qui en  
20 fait l'objet est utile pour la désactivation de surfaces fortement polluées par des radionucléides. Pour cet objectif, elle peut renfermer, encore que cela ne soit pas nécessaire, au moins un agent absorbeur de neutrons, comme le carbure de bore et/ou l'oxyde de gadolinium, ou certains  
25 agents complexants, comme l'acide éthylènediamine-tétracétique, et/ou l'acide citrique.

La préparation des compositions de peintures pelables selon l'invention s'effectue d'une manière classique. Par exemple, on peut indiquer le mode opératoire  
30 suivant pour une composition comportant divers additifs : dispersion des matières minérales (pigments et charges) dans un milieu de dispersion suffisamment visqueux, constitué, par exemple, par un agent mouillant et une partie des épaississants ; puis incorporation dans cette dispersion de  
35 celle de polyester-uréthane ; et enfin, incorporation des additifs complémentaires.



La composition de peinture selon l'invention s'applique sur les supports de la manière habituelle, à la brosse ou au rouleau ou encore au pistolet Airless ou au pistolet pneumatique, en une ou plusieurs couches.

5 L'épaisseur totale est généralement comprise entre 100  $\mu$ m et 400  $\mu$ m (film sec). Le temps de séchage avant de pouvoir procéder au pelage est généralement d'au minimum 2 heures, dans des conditions normales de température et d'humidité.

10 On peut également appliquer, entre deux couches, une armature de renfort, tissée ou non tissée, à base de fibres de verre. Les propriétés mécaniques du film résultant en seront améliorées et son pelage, facilité.

15 L'invention porte également sur l'application de la composition de peinture pelable telle que définie ci-dessus, à la protection et au nettoyage de surfaces de toutes formes et de toutes natures.

20 Pour mieux illustrer la présente invention sans aucunement en limiter la portée, on en décrira ci-après un exemple de réalisation. Dans cet exemple, les parties et pourcentages sont donnés en poids, sauf indication contraire.

#### Exemple

25 On prépare la formulation suivante :

	Eau .....	100
30	Epaississant cellulosique commercialisé sous la désignation "NATROSOL 250 HMBR" par la Société HERCULES .....	4
	Ammoniaque à 22% .....	2
35	Mouillant anionique commercialisé sous la désignation "TRITON GR7" par la Société ROHM & HAAS ....	2

	Monooléate de glycérol .....	10
5	Combinaison anti-mousse à base de polysiloxane commercialisée sous la dénomination "DREWPLUS TS 4380" par la Société DREW AMEROID .....	20
	Formol à 30% .....	2
10	Oxyde de titane .....	25
15	Emulsion polyester-uréthane aliphatique (extrait sec : 40% ; pH 6,5-7,5) commercialisée sous la dénomination "IMPRANIL DLN" par la Société BAYER .....	755
	Emulsion anionique de cire polymérisée et modifiée commercialisée sous la dénomination "AQUACER 533" par la Société CERA CHEMIE BV .....	30
20	Epaississant polyacrylique réticulé commercialisé sous la dénomination "PRIMAL ASE 60" par la Société ROHM & HAAS .....	7
25	Eau .....	43
		-----
		1000

On dissout l'épaississant cellulosique dans les 100 parties d'eau, sous agitation, à vitesse modérée. A la solution obtenue, on ajoute, dans l'ordre, l'ammoniaque, le mouillant anionique, le monooléate de glycérol, la combinaison anti-mousse et le formol. Dans le mélange ainsi obtenu, on disperse à vitesse rapide, les 25 parties d'oxyde de titane. On complète ensuite, sous agitation à vitesse modérée, par :

- les 775 parties de la dispersion aqueuse de polyester-uréthane ; et
- les 30 parties de l'émulsion de cire ; et

on ajuste enfin la viscosité avec les 50 parties du mélange eau-épaississant acrylique.

On obtient alors une composition de peinture pelable, d'aspect satiné, prête à l'emploi et qui présente une bonne stabilité au stockage.

Cette composition a été appliquée à la brosse sur différents supports dont l'amiante-ciment et le bois constituaient les substrats les plus poreux. Après séchage, le pelage a, dans tous les cas, été extrêmement facile.

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

- 1 - Composition de peinture pelable, formulée en phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle comprend une dispersion aqueuse d'au moins un polyester-uréthane, ladite dispersion présentant un taux de matières sèches allant de 30 à 80% en poids.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'au polyester-uréthane est associé en outre au moins un agent de séparation.
- 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le rapport en poids de la dispersion aqueuse de polyester-uréthane à l'agent de séparation en l'état est compris entre 99,9:0,1 et 20:80.
- 4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le polyester-uréthane est obtenu par la polyaddition d'au moins un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, sur un polyester obtenu par polycondensation d'au moins un diacide sur au moins un diol.
- 5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le polyester-uréthane de la dispersion comporte des groupements hydrophiles non-ioniques ou anioniques.
- 6 - Composition selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que l'agent de séparation est choisi parmi les polysiloxanes simples, modifiés ou combinés; les cires de paraffines naturelles ou synthétiques; et les polyols et esters de polyols.
- 7 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un agent épaississant choisi parmi les dérivés cellulosiques, les polyacrylates alcalins, les polysaccharides et les épaississants polyuréthanes.
- 8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre au moins un adjuvant choisi parmi les pigments, les charges,

les agents antimousse, les plastifiants, les dispersants, les bactéricides, les agents mouillants et les agents antigel.

5           9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, destinée à la désactivation de surfaces fortement polluées par des radionucléides, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre au moins un agent absorbeur de neutrons.

10           10 - Application d'une composition de peinture pelable telle que définie à l'une des revendications 1 à 9 à la protection et au nettoyage de surfaces.